

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10233231 A

(43) Date of publication of application: 02 . 09 . 98

(51) Int. Cl

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58

(21) Application number: 09328372

(71) Applicant: SONY CORP

(22) Date of filing: 28 . 11 . 97

(72) Inventor: KIHIRA TORU
TAKAHASHI KENICHI

(30) Priority: 18 . 12 . 96 JP 08338639

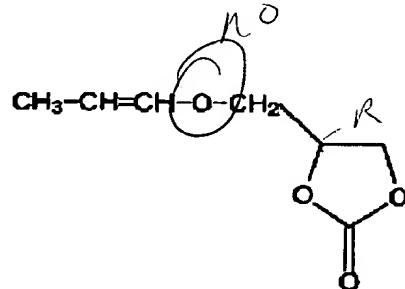
**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY
BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which is capable of charging and discharging even in the case that a graphitizing carbonaceous material is used in a negative material, by using 4-(1-propenyloxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on in the high dielectric constant solvent of nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: This battery is provided with a negative electrode consisting of graphitizing carbonaceous material, a positive electrode whose light-metal ion is formed out of a material capable of doping and dedoping, and nonaqueous electrolyte formed by dissolving electrolyte in nonaqueous solvent. The nonaqueous solvent contains

4-(1-propenyloxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on expressed by an expression as at least one component of high dielectric constant solvent. For obtaining high conductivity, it is preferable that this battery should be used, mixed with high dielectric constant solvent such as propylene carbonate and ethylene carbonate.



COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-233231

(43)公開日 平成10年(1998)9月2日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

A

4/02
4/58

4/02
4/58

Z
C

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平9-328372

(71)出願人 000002185

(22)出願日 平成9年(1997)11月28日

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(31)優先権主張番号 特願平8-338639

(72)発明者 紀平 徹

(32)優先日 平8(1996)12月18日

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

(33)優先権主張国 日本 (J P)

ー株式会社内

(72)発明者 高橋 賢一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

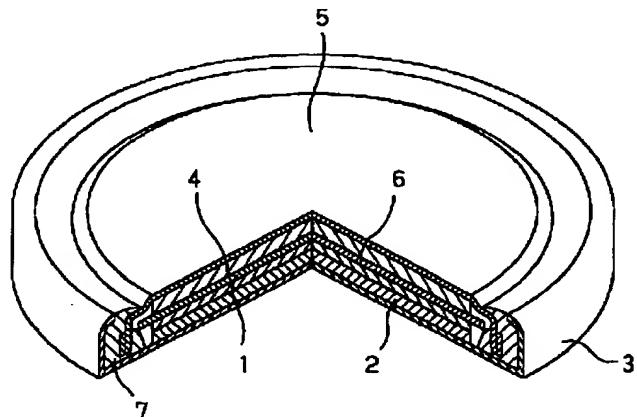
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 負極材料に黒鉛系炭素質材料を用いた場合においても、充放電が可能であり、かつ低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

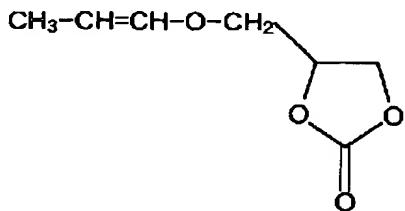
【解決手段】 黒鉛系炭素質材料からなる負極と、軽金属イオンをドープ・脱ドープ可能な材料からなる負極と、非水溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、前記非水溶媒が4-(1-プロペニルオキシメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オンを含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛系炭素質材料を含有する負極と、軽金属イオンをドープ・脱ドープ可能な材料を含有する正極と、非水溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、前記非水溶媒が化1にて示される4-(1-プロペニルオキシメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オンを含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【化1】



【請求項2】 非水溶媒が低粘度溶媒との混合溶媒であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 非水溶媒に含有される4-(1-プロペニルオキシメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オンの体積比が、1%以上40%以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 正極がLi_xMO₂ (但し、Mは遷移金属であり、xは0.05≤x≤1.10を満足する。)を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、黒鉛系炭素質材料からなる負極と、軽金属イオンをドープ・脱ドープ可能な材料からなる正極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池に関するものであり、特に非水電解液の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、ラップトップコンピューター等の小型のポータブル電子機器が開発され、これらに使用するためのポータブル電源として小型で軽量で且つ高いエネルギー密度の二次電池の開発が強く要請されている。

【0003】 このような要請に応える二次電池として、リチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属イオンを介在させてエネルギーを取り出す非水電解液二次電池が、ニッケル・カドミウム電池や鉛蓄電池等に比べて高エネルギー密度を達成できるという点から、近年盛んに研究されている。

【0004】 しかし、軽金属、例えば金属リチウムをそのまま非水電解液二次電池の負極として用いた場合には、金属リチウムが負極表面上に必ずしも均一に析出せず、樹状に析出することがある。このような析出物 (デ

ンドライト) がいったん形成され始めると、充放電の繰り返しにより徐々に成長し、最終的には正極に達して内部に短絡を生じさせることも懸念される。

【0005】 そこで、そのような軽金属のデンドライトの形成を防止するために、非水電解液二次電池の負極として、軽金属をそのまま使用するのではなく、軽金属イオンをドープ・脱ドープ可能な材料中にドープしたものを使用することが提案されている。リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な負極材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素材料等の炭素質材料が挙げられる。

【0006】 このような負極を使用する非水電解液二次電池においては、軽金属が金属状態で存在しないためにデンドライトの形成が抑制され、したがって、その安全性と信頼性が大きく向上する。特に、天然黒鉛や人造黒鉛のような黒鉛系炭素材料を用いた非水電解液二次電池は、単位体積当たりに吸収出来るリチウムイオンの量が多く、高エネルギー密度を有する二次電池として注目される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述したような黒鉛系炭素質材料を負極に使用した場合には、プロピレンカーボネートを高誘電率溶媒とする非水電解液を使用すると、充電時に電解液の分解が起り、リチウムイオンのドープが不可能となる。このために、黒鉛系炭素質材料を負極に使用した場合には、エチレンカーボネートを高誘電率溶媒とする非水電解液を使用している。

【0008】 ところが、エチレンカーボネートは、融点が36.4℃と高く、室温(20℃)において固体である。そのために、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の少なくとも1種の低粘度溶媒とを混合させた混合溶媒として、常温でも使用できるようにしている。しかし、もともとエチレンカーボネートが高融点であるため、これらの混合溶媒においても低温特性が劣るという欠点を有していた。

【0009】 本発明は、上述のような問題点を解決しようとするものであり、負極材料に黒鉛系炭素質材料を用いた場合においても、充放電が可能であり、低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供すること目的とするものである。

【0010】

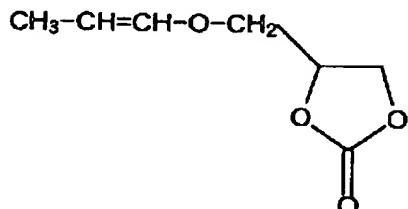
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、非水電解液の高誘電率溶媒の少なくとも1つに4-(1-プロペニルオキシメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オンを使用することによって、負極に黒鉛系炭素質材料を使用した場合にも充電が可能となることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0011】 すなわち、本発明に係る非水電解液二次電池は、黒鉛系炭素質材料を含有する負極と、軽金属イオ

ンをドープ・脱ドープ可能な材料を含有する正極と、非水溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、前記非水溶媒が化2にて示される4-(1-プロペニルオキシメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オンを含有することを特徴とする。

【0012】

【化2】



【0013】このように、本発明に係る非水電解液二次電池においては、非水溶媒として、4-(1-プロペニルオキシメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オンを使用することにより、負極に黒鉛系炭素質材料を使用した場合においても充放電が可能となり、優れた低温特性を実現する。

【0014】また、上記非水溶媒は、より優れた低温特性を発揮するために、低粘度溶媒との混合溶媒であることが好ましい。

【0015】さらに、本発明において、上記正極としては、Li_xMO₂ (但し、Mは遷移金属であり、xは0.05 ≤ x ≤ 1.10を満足する。) が好適に用いられる。

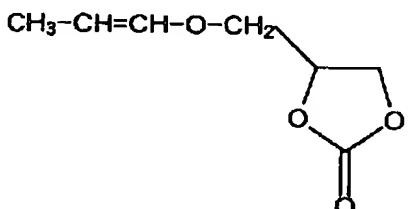
【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解液二次電池の好適な実施の形態について詳細に説明する。

【0017】本発明に係る非水電解液二次電池は、黒鉛系炭素質材料からなる負極と、軽金属イオンをドープ・脱ドープ可能な材料からなる正極と、非水溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液とを備えてなる。そして、上記非水溶媒が、高誘電率溶媒の少なくとも1成分として、下記の化3にて示される4-(1-プロペニルオキシメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オン (以下、PpPCE (慣用名プロペニル-1-プロピレンカーボネート-エーテル) と称する。) を含有することを特徴とする。

【0018】

【化3】



【0019】この化3で示されるPpPCEは、従来の非水電解液と同様に、低温特性等の改善のために、他の1つ以上の低粘度溶媒と混合して使用することが好まし

い。この低粘度溶媒としては、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネイト (以下、DECと称す。) 、ジメチルカーボネート (以下、DMCと称す。) 、メチルエチルカーボネート等を好ましく使用することができる。

【0020】また、ここでは、高誘電率溶媒として、PpPCEとこれ以外の高誘電率溶媒とを混合して使用することにより、単独溶媒系よりも高い電気伝導度を得ることもできる。この高誘電率溶媒としては、プロピレンカーボネート (以下、PCと称す) 、エチレンカーボネート (以下、ECと称す。) 等を好ましく使用することができる。

【0021】中でも、ECもしくはPCと、DMCもしくはDECとの混合溶媒を好ましく使用することができる。

【0022】その他にも、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、スルホラン、3-メチルスルホラン、t-ブチルエーテル、イソブチルエーテル、1,2-エトキシメトキシエタン、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、メチルジグライム、メチルテトラグライム、エチルグライム、エチルジグライム等を使用することができる。

【0023】PpPCEと他の溶媒を混合する場合、導電率と充放電性能の点から、PpPCEの含有量は非水溶媒全量に対する体積比で1%~40%とするのが望ましい。PpPCEの含有量がこの範囲から外れる場合には充放電性能が損なわれる虞れがある。

【0024】また、以上のような非水溶媒に溶解させる支持電解質としては、従来の非水電解液に用いられているものを使用することができる。例えば、リチウム塩電解質としては、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiCl、LiBr、LiSO₃CH₃、LiSO₃CF₃、CH₃COOLi、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₂等が挙げられる。これらは、単独でも2種類以上混合しても用いることができる。

【0025】つぎに、負極に使用する黒鉛系炭素質材料としては、X線回折分析により観察される(002)面の面間隔dが0.34nm以下であるような炭素質材料を使用することができる。そのような炭素質材料には、元来採掘時により上記条件を満たしている天然黒鉛や、ピッチコークス、芳香族化合物等の種々の炭素前駆体を2600℃以上の高温で焼成することにより得られる人造黒鉛がある。

【0026】なお、2600℃以上の高温で焼成を行っても、(002)面の面間隔dが0.34nm以下となる難黒鉛化炭素質材料では、融点の低いプロピレンカーボネートを高誘電率溶媒とする非水電解液を使用することが出来る。但し、ここで、代わりに本発明の非水電解液を使用することは、炭素質材料の特性を引き出す

のに何ら支障がない。

【0027】また、ここで、負極を作製する際に使用するバインダー樹脂としては、従来よりバインダー樹脂として用いられているものを使用することができる。例えば、バインダー樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVdFと称する。）やポリテトラフルオロエチレン等を好ましく使用することができる。なお、炭素質材料とバインダー樹脂との混合割合については、負極の形状などに応じて適宜選択することができる。

【0028】また、バインダー樹脂溶解用溶剤としては、上述したようなバインダー樹脂を溶解することができる種々の極性溶媒を使用することができる。例えば、溶剤としては、N, N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFと称する）、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、N-メチルピロリドン（以下、NMPと称す。）等を使用することができる。特に、フッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリデンを使用した場合には、NMPを好ましく使用することができる。

【0029】ここで、正極に使用する活物質としては、リチウム等のアルカリ金属またはアルミニウム等の軽金属イオンをドープ・脱ドープ可能な材料が用いられる。この正極活物質としては、目的とする電池の種類に応じて、軽金属そのものを使用することができるが、金属酸化物、金属硫化物あるいはポリマー等を使用することができる。

【0030】ここで、例えば、非水電解液リチウムイオン二次電池を構成する場合には、正極活物質として、 TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_2$ 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物や金属酸化物を使用することができる。また、 Li_xMO_2 （但し、Mは、遷移金属、好ましくはCo、ニッケル及びMnの少なくとも1種であり、 x は $0.05 \leq x \leq 1.10$ を満足するものである。）で表されるリチウム複合酸化物を好ましく使用することができる。ここで、式中 x は、充放電状態により $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内で変化する。このようなりチウム複合酸化物の具体例としては、 $Li_{1-x}Co_xO_2$ 、 $Li_{1-x}Ni_xO_2$ 、 $Li_{1-x}Mn_xO_2$ （但し、 y は $0 < y < 1$ を満足する。）が挙げられる。また、遷移金属MがMnである場合には、 $Li_{1-x}Mn_xO_2$ 、 $Li_{1-x}Mn_xO_2$ のいずれも使用することができる。

【0031】このようなリチウム複合酸化物は、例えば、リチウム及び遷移金属Mのそれぞれの塩、例えば炭酸塩、硝酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物等を原料として製造することができる。例えば、所望の組成に応じてリチウム塩原料及び遷移金属M塩原料をそれぞれ計量し、十分に混合した後に酸素存在雰囲気下 $600\sim1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で加熱焼成することにより製造することができる。この場合、各成分の混合方法は、特に限定されるものではなく、粉体状の塩類をそのまま乾式の状態で混合してもよく、あるいは粉体状の塩類を水に

溶解して水溶液の状態で混合してもよい。

【0032】また、このような正極活物質から正極を作製する場合には、正極活物質の粉体と公知のバインダー樹脂（例えば、PVdF）と導電剤（例えば、グラファイト）とを用いて常法に従って作製することができる。

【0033】なお、非水電解液二次電池の他の構成、例えば、セパレータ、電池缶、あるいは電池形状等についても従来の非水電解液二次電池と同様にすることができる。

【0034】また、非水電解液二次電池の製造方法についても、負極を黒鉛系炭素質材料から形成する以外は、従来の非水電解液二次電池の場合と同様にすることができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実験結果を基に具体的に説明する。

【0036】実施例1及び比較例1、比較例2では、図1に示されるコイン型のテストセルを作製し、その充放電容量を調べた。

【0037】実施例1

先ず、始めに電極1を次のようにして作製した。ビッコーカスを 2800°C で焼成して得られた黒鉛系炭素質材料90重量部と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）10重量部とを、溶剤N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）中で十分に混合分散した後、減圧雰囲気下で溶剤DMFを揮発させた。得られた乾固物を粉碎し、 $100\mu\text{m}$ 以内に分級した。この分級した乾固物を 3.5mg 計量し、面積 2cm^2 のステンレス製の集電体に $4\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧着することにより、厚さ 0.2mm のペレット状の電極1を得た。そして、この電極1を電池缶3に収納した。

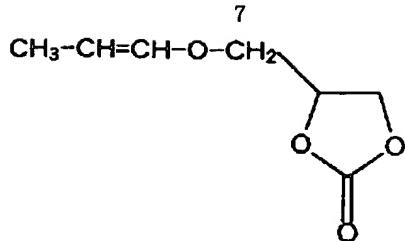
【0038】また、リチウム金属をディスク状に成形することで、これを対極4とし、この対極4を電池缶5に収納した。

【0039】次に、上記電極1と上記対極4とをセパレータ6を介して積層し、余分な空間を埋めるためにスペーサ2を配設し、電解液を注入した。そして、電池缶3、5とを封口ガスケット7を介してかしめることで、図1に示すコイン形リチウム電池を作製した。

【0040】なお、この時、使用した非水電解液は、下記の化4にて示される4-（1-プロペニルオキシメチル）-1, 3-ジオキソラン-2-オン、すなわち、慣用名プロペニル-プロピレンカーボネート-エーテル（PPCE）とジメチルカーボネート（DMC）との容量比が3:7の混合溶媒中にLiPF₆を $1\text{mol}/1$ で溶解させたものである。

【0041】

【化4】



【0042】比較例1

非水電解液として、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) との容量比が 3 : 7 の混合溶媒中に LiPF₆ を 1 mol/l で溶解させたものを用いた。これ以外は、実施例 1 と同様にして、図 1 にて示されるコイン型テストセルを作製した。

【0043】比較例2

非水電解液として、プロピレンカーボネートカーボネート (PC) とジメチルカーボネート (DMC) との容量比が 3 : 7 の混合溶媒中に LiPF₆ を 1 mol/l で溶解させたものを用いた。これ以外は、実施例 1 と同様にして、図 1 にて示されるコイン型テストセルを作製した。

【0044】評価

実施例 1 及び比較例 1、比較例 2 により得られたコイン型テストセルについて、常温 (25°C) において 500 μA (電流密度: 0.27 mA/cm²) の定電流で 1 時間の通電 (充電) と 2 時間の休止とを繰り返し、各休止時の休止時間のマイナス 0.5 乗に対して電圧を図 (図示せず) にプロットし、無限時間に外掃することにより、平衡電位を見積もった (断続充電法)。そして、平衡電位が 3 mV になった時点で充電を終了させた。

【0045】次に、常温 (25°C) において 500 μA (電流密度: 0.27 mA/cm²) の定電流で 1 時間の通電 (放電) と 2 時間の休止とを繰り返し、各通電状態でテストセル電圧が 1.5 V を下回った時点で放電を終了させた。

【0046】そして、充放電とともに、通電した電気量を負極内の炭素重量で除し、これにより得られた数値を充電容量及び放電容量とした。なお、見積もられた充放電 (負極) 容量は、平衡電位を基準としているので、黒鉛系炭素材料固有の特性を反映したものとなる。

【0047】その結果を表 1 に示す。また、実施例 1 のコイン型テストセルの充放電容量と電位との関係 (電位曲線) を図 2 に示し、比較例 1 のコイン型テストセルの充放電容量と電位との関係を図 3 に示し、比較例 2 のコイン型テストセルの充放電容量と電位との関係を図 4 に示す。

【0048】

【表1】

	充電容量 [mAh/g]	放電容量 [mAh/g]	初期電流効率 [%]
実施例 1	388	344	89
比較例 1	390	345	88

【0049】表 1 及び図 2 ~ 図 4 の結果から、実施例 1 及び従来の比較例 1 のコイン型テストセルでは、ほぼ同等の負極容量が得られ、負極に黒鉛系炭素質材料を用いた場合にも、充放電が支障なく行えることがわかった。

【0050】それに対し、比較例 2 のコイン型テストセルでは、高誘電率溶媒として PC を単独で用いているため、充電過程で電位が 0.8 ~ 0.9 V に推移し、ガス発生を伴う電解液の分解によって充電できなかった。

【0051】PpPCE の添加量についての実験例

非水電解液の溶媒に混合する PpPCE の体積比を、50%、40%、20%、10%、5%、3%、1%、0% と変えたこと以外は実施例 1 と同様にして図 1 に示されるコイン型テストセルを作製した。

【0052】作製したコイン型テストセルについて上述と同様にして充放電を行い、充放電容量と電位の関係を調べた。代表例として PpPCE が 0% の場合を図 5 に示し、PpPCE が 1% の場合を図 6 に示し、PpPCE が 40% の場合を図 7 に示し、PpPCE が 50% の場合を図 8 にそれぞれ示す。但し、図 5 は充電放電時の電流値を 100 μA に変えて測定した電位曲線である。

【0053】図 8 に示すように PpPCE の体積比を 50% としたテストセルでは、初回の充電容量が 424 mAh/g と大きくなるが、放電容量が 306 mAh/g と小さく、充放電効率が低い。これに対して PpPCE の体積比を 40% 以下としたテストセルは、図 6、図 7 に示すように実施例 1 のテストセルとほぼ同じ形状の電位曲線が得られ、充放電効率も同等であった。また、図示していないが PpPCE の体積比を 20%，10%，5%，3% とした場合にも実施例 1 や図 6、図 7 とほぼ同じ形状の電位曲線が得られた。

【0054】一方、図 5 に示すように PpPCE の体積比を 0% としたテストセル、すなわち DMC を単独で使用したテストセルでは 100 μA の低い電流値では充放電が可能である。しかし、電流値を 500 μA に上げると分極が大きくなり、充放電が進まない状態で端子間電圧が規定値に到達し、十分に充電を行うことができない (なお、電流値を 500 μA にした場合には充電開始直後に充電が終了してしまうため電位曲線は図示せず)。これに対して、PpPCE の体積比を 1% としたテストセルでは電流値を 500 μA としても正常な充放電が可能である。

【0055】以上の結果から溶媒中に含有させる PpPCE の体積比は 1% ~ 40% とするのが良いことがわかった。

【0056】次に、実施例2及び比較例3では、図9で示される円筒型テストセルを作製し、低温特性を調べた。

【0057】実施例2

先ず、始めに負極を次のようにして作製した。ピッチコーカスを2800℃で焼成して得られた黒鉛系炭素質材料90重量部と、PVdF10重量部とを、溶剤NMP中で十分に混合分散した後、厚さ10μmの銅箔からなる集電体に厚さ約80～90μmとなるように塗布した。そして、減圧雰囲気下で溶剤NMPを揮発させた後、これを4t/cm²の圧力でプレスを施した。このようにして得られた電極を所定の幅、長さに裁断し、所望の負極電極11を得た。

【0058】同様に、LiCoO₂91重量部とPVdF3重量部に、導電剤として人造黒鉛（商品名：KS-15、ロンザ社製）6重量部を混ぜ、溶剤NMP中で十分に混合分散した後、厚さ20μmのAl箔からなる集電体に厚さ約80～90μmとなるように塗布した。そして、減圧雰囲気下で溶剤NMPを揮発させた後、これを4t/cm²の圧力でプレスを施した。このようにして得られた電極を所定の幅、長さに裁断し、所望の正極電極12を得た。

【0059】次に、上記負極11と上記正極12とをセパレータ13を介して巻回し、この渦巻式電極体を電池缶14内に収納し、上下に絶縁板15を配した。そして、負極リード16を負極集電体から導出して電池缶14に溶接し、正極リード17を正極集電体から導出して安全弁ケース18に溶接した。

【0060】次に、この電池缶14内に実施例1と同様、PpPCEとDMCとの容量比が3:7の混合溶媒中にLiPF₆を1mol/1で溶解させた非水電解液を注液した。そして、ガスケット19を介して安全弁ケース18と電池蓋20とを電池缶14に取り付け、図9に示される円筒型テストセルを作製した。

【0061】比較例3

非水電解液として、比較例1と同様、ECとDMCとの容量比が3:7の混合溶媒中にLiPF₆を1mol/1で溶解させたものを用いた。これ以外は、実施例2と同様にして、図9にて示される円筒型テストセルを作製した。

【0062】評価

実施例2及び比較例3により得られた円筒型テストセルについて、常温（25℃）において0.2Aの定電流で充電を行い、端子間電圧が4.2Vに達した後、4.2Vの定電圧にて充電を行った。充電時間は、定電流・定電圧の合計で7時間とした。

【0063】次に、実施例2及び比較例3の円筒型テストセルを、それぞれ0℃、-10℃、-20℃の各試験温度に保った恒温槽内に設置し、0.7mAの定電流で放電を行った。放電は、テストセル電圧が2.5Vを下

回った時点で終了させた。

【0064】これにより、通電電流を通電時間で積分して放電容量を算出した。そして、実施例2及び比較例3のコイン型テストセルにおいて、常温（25℃）での放電容量に対する各試験温度での放電容量を容量維持率として算出した。その結果を図10に示す。

【0065】図10の結果から、容量維持率は、常温及び0℃の試験温度において実施例2及び比較例3との間でほとんど差がない。しかし、-10℃以下の試験温度

となると、実施例3では低下の程度が小さく抑えられているのに対し、比較例3では顕著に容量が低下していることがわかる。このことから、高誘電率溶媒にPpPCEを用いた実施例3の円筒型テストセルは、従来のECを用いた比較例2の円筒型セルに比べて、低温特性に優れていることがわかる。

【0066】以上の結果から、非水電解液の高誘電率溶媒として、4-(1-プロペニルオキシ)-1,3-ジオキソラン-2-オン（PpPCE）を用いることにより、電解液を分解させることなく充放電可能ならしめるとともに、低温特性に優れた非水電解液二次電池を得られることがわかる。

【0067】

【発明の効果】以上の説明からも明らかのように、本発明によれば、黒鉛炭素質材料からなる負極を用いた場合においても、電解液を分解させることなく、軽金属イオンのドープ・脱ドープによる充放電が可能であり、かつ低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用したコイン型テストセルの斜視断面図である。

【図2】実施例1のコイン型テストセルの充放電容量と電位との関係を示す特性図である。

【図3】比較例1のコイン型テストセルの充放電容量と電位との関係を示す特性図である。

【図4】比較例2のコイン型テストセルの充放電容量と電位との関係を示す特性図である。

【図5】溶媒に含有させるPpPCEの体積比を0%としたコイン型テストセルの充放電容量と電位の関係を示す特性図である。

【図6】溶媒に含有させるPpPCEの体積比を1%としたコイン型テストセルの充放電容量と電位の関係を示す特性図である。

【図7】溶媒に含有させるPpPCEの体積比を40%としたコイン型テストセルの充放電容量と電位の関係を示す特性図である。

【図8】溶媒に含有させるPpPCEの体積比を50%としたコイン型テストセルの充放電容量と電位の関係を示す特性図である。

【図9】本発明を適用した円筒型テストセルの断面図である。

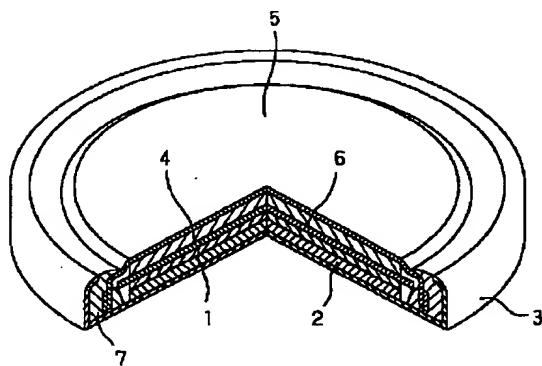
【図10】実施例2及び比較例3の円筒型テストセルの充放電容量と電位との関係を示す特性図である。

【符号の説明】

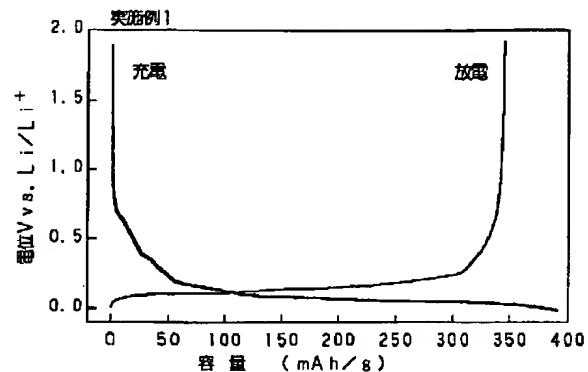
1 電極、2 集電体、3 電池缶、4 対極、5 電*

*池缶、6 セパレータ、7 封口ガスケット、11 負極、12 正極、13 セパレータ、14 電池缶、15 絶縁板、16 負極リード、17 正極リード、18 安全弁ケース、19 ガスケット、20 電池蓋

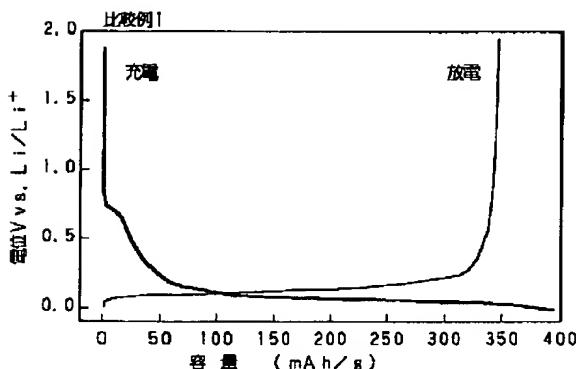
【図1】



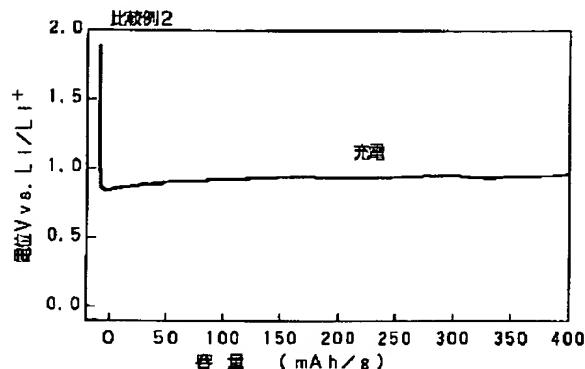
【図2】



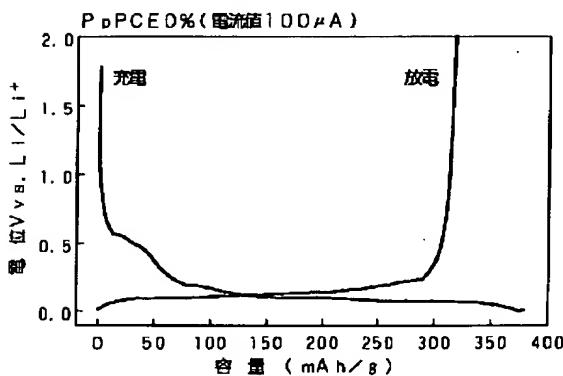
【図3】



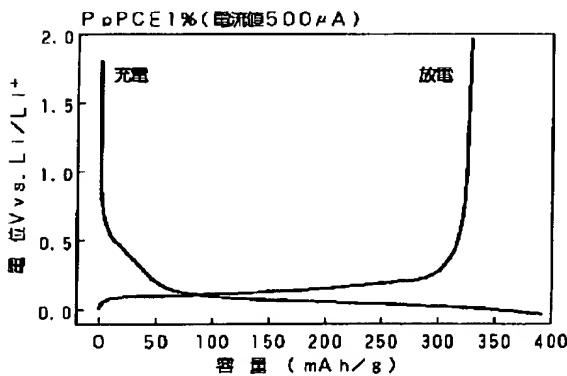
【図4】



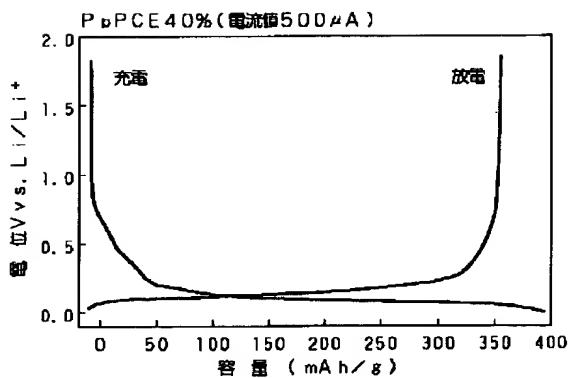
【図5】



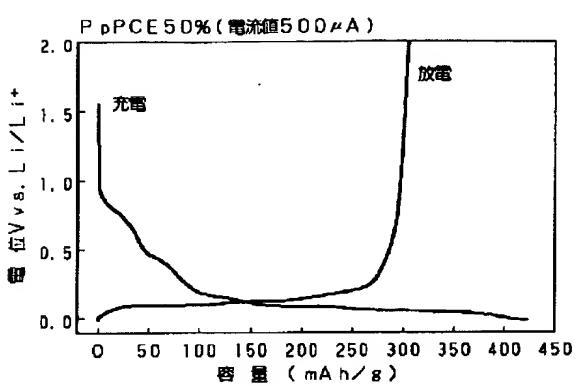
【図6】



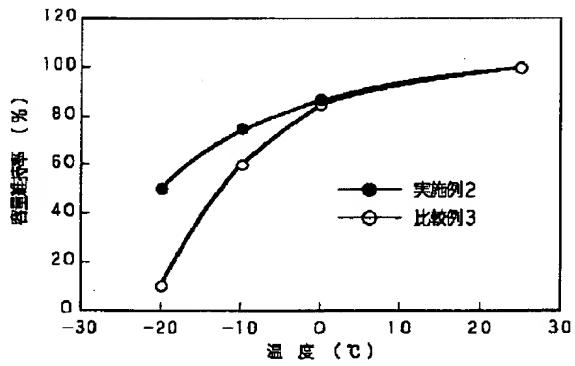
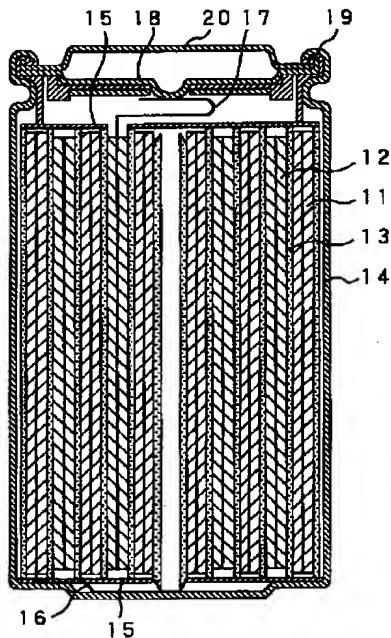
【図7】



【図9】



【図10】



実施例2及び比較例3における温度と容量保持率との関係